

研究简报

meso-四(对烷氧基苯基)卟啉配合物的合成、表征和液晶性研究

谢琼玉 赵鸿斌* 王霞瑜 罗和安 齐红蕊 彭圣明 顾 峥

(湘潭大学化学化工学院, 高分子化学与物理研究所, 湘潭 411105)

关键词: meso-四(对烷氧基苯基)卟啉 金属配合物 合成 表征 液晶性
分类号: O611.4 O614.81 O614.121 O614.24+1

卟啉类化合物具有非常广泛的用途, 如用来制备半导体材料、磁性材料、液晶材料、非线性光学材料、气敏材料、分子电子器件材料等。1987 年 Gregg^[1] 等人合成了八酯取代卟啉及其 Zn 配合物; 1989 年他们又合成了八烷氧乙基取代卟啉及其 Zn、Cu、Pd、Cd 配合物, 并研究了其液晶性^[2]。1990 年 Shimichi 等人^[3]报道了对烷氧取代型四苯基卟啉($n=10, 12$) 及其 Co、Zn 配合物($n=10$)都显示液晶性, 且都存在多元相变行为。1992 年 Pan^[4]系统论述了卟啉液晶化合物的结构特征、物化性能和反应活性。在前文^[5,6]中, 我们报道了部分 meso-四(对烷氧基苯基)卟啉 Co、Cu、Zn、Pb、Ni 配合物的合成、表征和液晶性。本文我们合成了 13 个 meso-四(对烷氧基苯基)卟啉 Fe、Mn、Pb、Co、Cu、Zn 配合物, 其中 7 个未见文献报道, 并研究了它们的液晶性。本文我们所合成的化合物结构示意图如下:

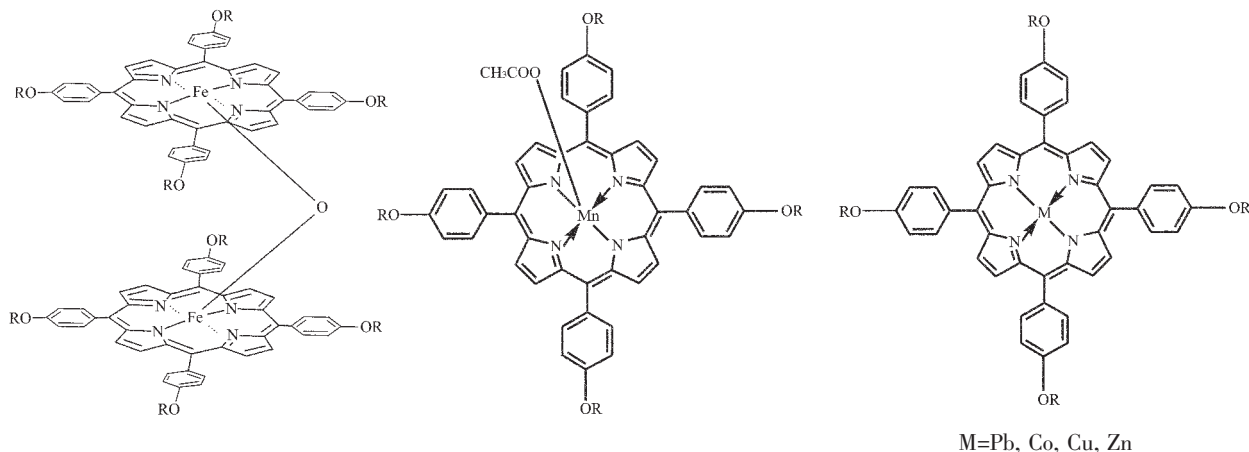
化 合 物 : Fe-16、Mn-18、Pb-4、Pb-5、Pb-6、Pb-7、Pb-8、Co-5、Co-7、Cu-7、Zn-5、Zn-7、Zn-8 (Fe、Mn、Pb、Co、Cu、Zn 为相应金属配合物, 后面的数字为烷氧基碳原子数)。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker ARX400 型核磁共振仪 (TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂), Finnigan LCQ 型质谱仪, PE-Spectrum One 型傅立叶变换红外光谱仪 (KBr 盐片涂层法), 岛津 UV-256 型紫外、可见分光光度计, PE-2400 型元素分析仪, PE-DSC7 型差示扫描量热仪, Leitz Laborlux 12 POL 偏光显微镜, X-4 数显显微熔点仪。

吡咯, 化学纯 (使用前新蒸); 三氯甲烷, 分析纯; 中性 Al_2O_3 (100~200 目), 层析用; 其他试剂均为市售化学纯试剂。



收稿日期: 2004-02-05。收修改稿日期: 2004-06-24。

湖南省自然科学基金资助项目 (No.01JJY2046); 湖南省教育厅科技基金资助项目 (No.00C074)。

* 通讯联系人。E-mail: zhaohbhanlf@163.com

第一作者: 谢琼玉, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 有机功能材料。

1.2 配合物的合成

meso-四(对烷氧基苯基)卟啉配体(T(4-ROP)PH₂) *p*-4、*p*-5、*p*-6、*p*-7、*p*-8、*p*-16、*p*-18 的合成参考文献^[5,6] (*p* 表示烷氧基在苯环的对位,后面的数字为烷氧基碳原子数)。

1.2.1 Fe-16 的合成

在装有回流冷凝管、进气管的 50 mL 三口瓶中,加入 0.02 mmol 配体,8 mL DMF,2 mL CHCl₃,0.2 mmol 自制新鲜 FeCl₂,通氮气保护,加热回流,磁力搅拌,用 TLC 监测反应终点,待原料斑点消失后(约 3~4 h),冷却至 50~60 °C,保持此温度,通入空气反应 10 min。反应完毕后,将体系水浴加热减压蒸干溶剂,将固体溶于少量 CHCl₃ 用中性 Al₂O₃ 柱分离纯化,CH₂Cl₂ 为洗脱剂,收集第一浓色带,水浴蒸干溶剂,得黑色固体。

1.2.2 Mn-18 的合成

在装有回流冷凝管、恒压滴液漏斗的 50 mL 三口瓶中,加入 0.02 mmol 配体,5 mL CHCl₃,磁力搅拌使固体物质溶解,加热回流,滴加 0.2 mmol 醋酸锰的甲醇饱和溶液,用 TLC 监测反应终点,待原料斑点消失后(约 1~2 h),停止加热。反应完毕后,水泵抽干溶剂,固体物质用乙酸乙酯溶解后用中性 Al₂O₃ 柱分离纯化。乙酸乙酯为洗脱剂,收集第二色带(草绿色),水浴蒸去部分溶剂后,让溶剂自然挥发,得绿色固体。

1.2.3 其他配合物的合成参考文献^[5,6]。

所合成的 13 个配合物中有 7 个未见文献报道,其合成和表征结果如下:

Fe-16: μ -氧-双[meso-四(对正十六烷氧基苯基)卟啉合铁(III)], [T(4-C₁₆H₃₃OP)PFe]₂O, 黑紫色晶体,产率 30%, m.p. 152~154 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.91 (t, 12H, CH₃), 1.32~1.53 (m, 96H, (CH₂)₁₂), 1.68 (s, 8H, CH₂), 2.03 (s, 8H, CH₂), 4.28 (s, 8H, OCH₂), 7.16 (s, 8H, 苯环-2-H), 7.34 (s, 8H, 苯环-3-H), 13.40 (s, 8H, 吡咯 β -H); IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2 923, 2 853(ν_{CH_2}), 1 606, 1 511, 1 495($\nu_{C=C}$), 1 467(δ_{CH_2}), 1 336, 1 284, 1 248(ν_{Ar-O}), 1 175 (ν_{C-O}), 998 (ν_{N-Fe}), 893, 878($\nu_{Fe-O-Fe}$), 800, 719; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} (nm): 309, 411(Soret), 575, 616; MS (APCI) m/z (%): 1 703.0(8), 1 646.4(8), 1 630.4(100)。

Mn-18: meso-四(对正十八烷氧基苯基)卟啉乙酸合锰(III), T(4-C₁₈H₃₇OP)PMnOAc, 墨绿色固体, 产率

40%, m.p. 97~99 °C; ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.88 (s, 12H, CH₃), 1.27~1.56(m, 120H, (CH₂)₁₅), 1.93(s, 8H, CH₂), 4.23 (s, 8H, OCH₂), 7.24 (s, 8H, 苯环-2-H), 7.79 (s, 8H, 苯环-3-H); IR(KBr) ν (cm⁻¹): 2 923, 2 853(ν_{CH_2}), 1 607, 1 499($\nu_{C=C}$), 1 468(δ_{CH_2}), 1 342, 1 286, 1 248(ν_{Ar-O}), 1 175 (ν_{C-O}), 1 005 (ν_{N-Mn}), 804, 720; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} (nm): 239, 382, 406, 481(Soret), 529, 586, 626; MS (APCI) m/z (%): 1 741.4([M-OAc]⁺, 100); Anal. calcd for MnC₁₁₈H₁₇₅N₄O₆: C 78.71, H 9.80, N 3.11; found C 78.38, H 9.77, N 2.93。

Pb-4: meso-四(对正丁烷氧基苯基)卟啉合铅(II), T(4-C₄H₉OP)PPb, 绿色晶体, 产率 75%, m.p. 255~257 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 1.11(t, 12H, CH₃), 1.68(m, 8H, CH₂), 1.98(m, 8H, CH₂), 4.27(t, 8H, OCH₂), 7.26(d, 8H, 苯环-2-H), 8.08(d, 8H, 苯环-3-H), 8.98(s, 8H, 吡咯 β -H); IR(KBr) ν (cm⁻¹): 2 925, 2 854(ν_{CH_2}), 1 605, 1 515($\nu_{C=C}$), 1 468(δ_{CH_2}), 1 326, 1 286, 1 245 (ν_{Ar-O}), 1 173 (ν_{C-O}), 987 (ν_{N-Pb}), 797, 717。UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} (nm): 357, 467(Soret), 611, 660。

Pb-5: meso-四(对正戊烷氧基苯基)卟啉合铅(II), T(4-C₅H₁₁OP)PPb, 绿色晶体, 产率 72%, m.p. 228~230 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 1.04(t, 12H, CH₃), 1.49~1.64 (m, 16H, (CH₂)₂), 2.00 (m, 8H, CH₂), 4.26 (t, 8H, OCH₂), 7.26(d, 8H, 苯环-2-H), 8.10(d, 8H, 苯环-3-H), 8.98(s, 8H, 吡咯 β -H)。IR(KBr) ν (cm⁻¹): 2 922, 2 852(ν_{CH_2}), 1 607, 1 516($\nu_{C=C}$), 1 468(δ_{CH_2}), 1 327, 1 286, 1 245 (ν_{Ar-O}), 1 174(ν_{C-O}), 987(ν_{N-Pb}), 797, 722c。UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} (nm): 358, 468(Soret), 612, 661。

Pb-7: meso-四(对正庚烷氧基苯基)卟啉合铅(II), T(4-C₇H₁₅OP)PPb, 绿色晶体, 产率 66%, m.p. 258~262 °C; ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.97(t, 12H, CH₃), 1.26~1.55 (m, 24H, (CH₂)₃), 1.64 (m, 8H, CH₂), 2.00 (m, 8H, CH₂), 4.26 (t, 8H, OCH₂), 7.28 (d, 8H, 苯环-2-H), 8.10(d, 8H, 苯环-3-H), 8.98(s, 8H, 吡咯 β -H); IR(KBr) ν (cm⁻¹): 2 926, 2 855 (ν_{CH_2}), 1 606, 1 516 ($\nu_{C=C}$), 1 468 (δ_{CH_2}), 1 327, 1 283, 1 245(ν_{Ar-O}), 1 173(ν_{C-O}), 987(ν_{N-Pb}), 800, 722; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} (nm): 357, 467 (Soret), 610, 662; Anal. calcd for PbC₇₂H₈₄N₄O₄: C 67.74, H 6.63, N 4.39; found C 68.61, H 6.91, N 4.31。

Pb-8: meso-四(对正辛烷氧基苯基)卟啉合铅(II), T(4-C₈H₁₇OP)PPb, 绿色晶体, 产率 60%, m.p. 194~198

$^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.94(t, 12H, CH_3), 1.25~1.54(m, 32H, $(\text{CH}_2)_4$), 1.63(m, 8H, CH_2), 1.99(m, 8H, CH_2), 4.25(t, 8H, OCH_2), 7.28(d, 8H, 苯环-2-H), 8.10(d, 8H, 苯环-3-H), 8.98(s, 8H, 吡咯 β -H); IR(KBr) ν (cm^{-1}): 2 925, 2 854 (ν_{CH_2}), 1 606, 1 516 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1 468 (δ_{CH_2}), 1 327, 1 283, 1 245($\nu_{\text{Ar-O}}$), 1 173($\nu_{\text{C-O}}$), 987($\nu_{\text{N-Pb}}$), 798, 721; UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (nm): 357, 468 (Soret), 614, 661。

Co-5: meso-四(对正戊烷氧基苯基)卟啉合钴(II), T(4- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OP}$)PCo, 紫红色晶体, 产率 90%, m.p. 288~292 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.35(s, 12H, CH_3), 2.05 (s, 8H, CH_2), 2.38 (s, 8H, CH_2), 2.86(s, 8H, CH_2), 5.52 (s, 8H, OCH_2), 9.48 (s, 8H, 苯环-2-H), 13.16(d, 8H, 苯环-3-H), 16.02(s, 8H, 吡咯 β -H); IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2 930, 2 855 (ν_{CH_2}), 1 608, 1 505 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1 468 (δ_{CH_2}), 1 349, 1 286, 1 245($\nu_{\text{Ar-O}}$), 1 172($\nu_{\text{C-O}}$), 1 002($\nu_{\text{N-Co}}$), 796, 717; UV-Vis(CHCl_3) λ_{max} (nm): 415(Soret), 530; MS (APCI) m/z (%) 1017.1(M^+ , 100); Anal. calcd for $\text{CoC}_{64}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_4$: C 75.64, H 6.74, N 5.51; found C 75.15, H 6.01, N 5.36。

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构剖析

2.1.1 配合物的 UV-Vis、IR 分析

所有样品在分析测试前均经 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h。卟啉配体的紫外谱图, 在 190~700 nm 范围内有 5 个吸收峰, 位置和吸收强度为 423(Soret 带) $\gg$ 519 > 557 > 593 > 651。Fe、Co、Cu 配合物的 Soret 带 λ_{max} 分别在 411 nm、415 nm、419 nm 处, 与配体相比其 Soret 带 λ_{max} 发生了紫移, Mn、Pb、Zn 配合物的 Soret 带 λ_{max} 分别在 481 nm、468 nm、425 nm 处, 与配体相比其 Soret 带 λ_{max} 发生了红移。且配合物的 Q 带个数与配体相比明显减小 1~3 个, 这两者是判断配合物生成与否的紫外判据。卟啉配合物的红外谱图与配体的基本相似, 但 Fe 配合物在 998 cm^{-1} (N-Fe), 893 cm^{-1} 、878 cm^{-1} (Fe-O-Fe)^[7], Mn 配合物在 1 005 cm^{-1} (N-Mn), Pb 配合物在 987 cm^{-1} (N-Pb), Co 配合物在 1 001 cm^{-1} (N-Co), Cu 配合物在 999 cm^{-1} (N-Cu), Zn 配合物在 998 cm^{-1} (N-Zn) 出现了中等强度的由 N-M 键引起的卟啉环骨架振动吸收峰^[8], 同时 3 320 cm^{-1} 处的 N-H 伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{N-H}}$ 和 967 cm^{-1} 的

N-H 弯曲振动吸收峰 $\delta_{\text{N-H}}$ 消失, 这是判断配合物生成与否的红外判据。元素分析表明, 元素分析结果与计算值相符, 表明我们所合成的化合物为目标化合物。

2.1.2 配合物的质谱解析

卟啉配体的质谱图中, 在准分子离子峰 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 之上均有一个加 54 的峰, 其他碎片峰甚少, 且丰度很低。我们认为这是卟啉加合离子峰 $[\text{M}+\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 。而金属配合物无空间可与之加合, 故无此峰, 但都有相应的准分子离子峰, 且为基峰。Fe 系列配合物的质谱图与其他系列不同, 以 Fe-4 为例, 分子式为 $\text{Fe}_2\text{C}_{120}\text{H}_{120}\text{N}_8\text{O}_9$, 分子量为 1 930.2, 其分子离子峰 M^+ 应为 1 930, 质谱图最高质量端确实找到了其准分子离子峰 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 为 1 930.8, 但其丰度只有 13%, 而在其后有三组峰为 1 030.6 (7%)、973.7 (3%)、957.1 (100%), 即 957.1 为基峰。我们认为 Fe-4 的结构为氧桥联的夹心二聚体结构, $[\text{p-4Fe}]_2\text{O}$ 这种结构的分子离子稳定性较差, 当发生分子离子反应时生成的分子离子极易裂解成碎片离子。 $[\text{p-4Fe}]^+$ 与其它配合物相似, 结构稳定, 故绝大部分的碎片离子以 $[\text{p-4Fe}]^+$ 形式存在而成基峰(957.1), 而 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 与基峰之间的两个碎片离子应为 $[\text{p-4Fe}]^+\text{O}$ (973.7) 和 $[\text{p-4Fe}]^+\text{OFe}$ (1 030.6), 相对而言, 稳定性较差, 故其丰度较小。这种结构同时为红外光谱 893 cm^{-1} 、878 cm^{-1} 处 $\nu_{\text{Fe-O-Fe}}$ 的吸收峰和紫外可见光谱中 Soret 带 λ_{max} 在 411 nm (Fe(III)) 和核磁共振氢谱所证实。我们所用的质谱仪测试分子量范围最高只能达到 2 000, 而 $(\text{p-16Fe})_2\text{O}$ 的分子量大于 2 000, 所以在质谱图中不能出现 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 但质谱图中均能找到相应的 $[\text{p-16Fe}]^+$ 、1 630.4 (基峰), $[\text{p-16Fe}]^+\text{O}$ 、1 646.4 (8%), $[\text{p-16Fe}]^+\text{OFe}$ 、1 703.0 (8%) 碎片离子峰。

2.1.3 配合物的 ^1H NMR 解析

在金属卟啉配合物分子中, 由于卟啉的两个环内氢原子被金属离子取代, 所以自由配体在高场 ($\delta=-2.75$) 处的吸收峰消失, 这是判断配合物生成与否的 ^1H NMR 判据。Fe 系列化合物的 ^1H NMR 谱图与其他系列化合物不同, 其他系列化合物的同系物 ^1H NMR 谱图是一致的, 而 Fe 系列化合物有 4 类 ^1H NMR 谱图, 这种现象的产生我们认为能用氧桥联的夹心二聚体结构进行解释。因这种结构存在两种典型的空问构象, 即重叠式和交叉式, 正是由于这种结构的存在, 构象可变, 同一系列或同一化合物的

^1H NMR 谱图在不同的条件及时间下有不同的类型。Fe-16 的 ^1H NMR 谱图中,由于 Fe 的电子组态为 $3d^5$,有一未成对电子,引起顺磁矩,导致各峰变宽,耦合裂分消失,吡咯 $\beta\text{-H}$ δ 值位移到低场 13.39^[9]处,13.39 处吡咯 $\beta\text{-H}$ 的特征峰为包峰,而苯环的两组氢分别移至 7.35 和 7.17 处。Mn-18 的 ^1H NMR 谱图中,由于 Mn 的电子组态为 $3d^5$,有一未成对电子,引起顺磁矩,导致谱线变宽,有的成了包峰,而且观察不到吡咯 $\beta\text{-H}$ 和一组苯环氢的吸收峰。Pb 配合物 ^1H NMR 谱图中,在 8.12 处与其他金属不同,形成了一宽的包峰,而不是尖的双峰。我们认为这是因为 Pb 为主族金属离子,为抗磁性结构,它的离子半径大于卟啉内环半径,因此不能形成平面四方结构,而是四方锥形结构,由于不具有平面对称性,及 Pb 与苯环邻位氢距离较近,使得核磁信号宽度增大,形成宽包峰。Co 配合物 ^1H NMR 谱图中,Co 的电子组态为 $3d^7$,成低自旋平面配合物,有一未成对电子为顺磁性,顺磁性过渡金属离子配合物由于未成对电子的存在使得所有化学位移都向低场移动,大部分耦合裂分消失,而成单峰,只有受影响小的末端甲基有耦

合裂分峰。Cu 配合物 ^1H NMR 谱图中,Cu 的电子组态为 $3d^9$,有一未成对电子,引起顺磁矩,使得吸收峰的化学位移有较大变化,吸收峰谱线变宽,而且导致距离中心离子最近的吡咯 $\beta\text{-H}$ 和苯环上的一组氢的吸收峰消失,观察不到吸收峰。

2.2 液晶性能研究

我们用 DSC 和偏光显微镜对本文所合成的配合物的液晶性进行了研究,发现 Fe-16、Mn-18、Pb-4、Pb-7、Pb-8、Co-5、Cu-7、Zn-7、Zn-8 具有液晶性,有确定的相变温度和相变区间,其结果如表 1。Fe-16 升温降温时均有 1 个中介相,升温时 ΔT 为 104 $^{\circ}\text{C}$,降温时 ΔT 为 95 $^{\circ}\text{C}$,为升温降温互变液晶,见图 1。Mn-18 升温时有 2 个中介相, ΔT 为 60 $^{\circ}\text{C}$,该化合物用 DSC 和偏光显微镜进行液晶性能研究时发现与对位卟啉配体及其 Cu、Co、Zn、Pb 配合物的液晶现象有明显不同,该化合物为升温单变液晶,见图 2。在升温时有多重相转变,但 DSC 曲线在降温时从各向同性液体降温至 -20 $^{\circ}\text{C}$ 时均无相转变出现,此现象也为偏光显微镜观察所证实。Pb-4 升温时有 1 个中介相, ΔT 为 132 $^{\circ}\text{C}$,为升温单变液晶。Pb-7 升温

表 1 化合物的热焓及相变温度

Table 1 Calorimetric Data for Compounds

compds.	$T / ^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$)	$\Delta T / ^{\circ}\text{C}$	$T_c / ^{\circ}\text{C}$
Fe-16*	C $\frac{57(5.8)}{46(-5.6)}$ L.C. $\frac{160(2.7)}{142(-2.8)}$ I	$\frac{104}{95}$	$\frac{161}{151}$
Mn-18*	C $\frac{46(16.5)}{L.C_1}$ $\frac{69(0.9)}{L.C_2}$ $\frac{106(5.4)}{I}$	60	$\frac{102}{87}$
Pb-4*	C $\frac{124(3.9)}{L.C}$ $\frac{256(2.5)}{I}$	132	$\frac{271}{238}$
Pb-7*	C $\frac{-13(1.8)}{L.C_1}$ $\frac{108(-1.3)}{L.C_2}$ $\frac{260(25.7)}{238(-30.7)}$ I	251	$\frac{258}{243}$
Pb-8*	C $\frac{9(8.8)}{L.C}$ $\frac{214(14.0)}{185(-24.3)}$ I	205	$\frac{217}{193}$
Co-5*	C $\frac{7(2.9)}{L.C_1}$ $\frac{25(7.4)}{L.C_2}$ $\frac{232(1.5)}{L.C_3}$ $\frac{282(56.7)}{265(56.1)}$ I	275	$\frac{281}{264}$
Cu-7	C $\frac{-1(10.9)}{L.C_1}$ $\frac{98(4.9)}{L.C_2}$ $\frac{12.7(3.1)}{L.C_3}$ $\frac{250(44.0)}{237(-57.7)}$ I	251	$\frac{247}{229}$
Zn-7	C $\frac{244(2.7)}{231(-46.8)}$ L.C. $\frac{250(27.8)}{I}$	6	$\frac{246}{233}$
Zn-8	C $\frac{-3(1.1)}{L.C_1}$ $\frac{47(1.9)}{39(-0.6)}$ L.C. $\frac{205(24.7)}{179(-22.2)}$ I	$\frac{208}{140}$	$\frac{203}{184}$

Heating and cooling rate 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; C=crystal; L.C=liquid crystal; I=isotropic liquid;

ΔT =temperature range of L.C; T_c =clearing point,

* suggest the compounds which were new compounds which were not reported before.

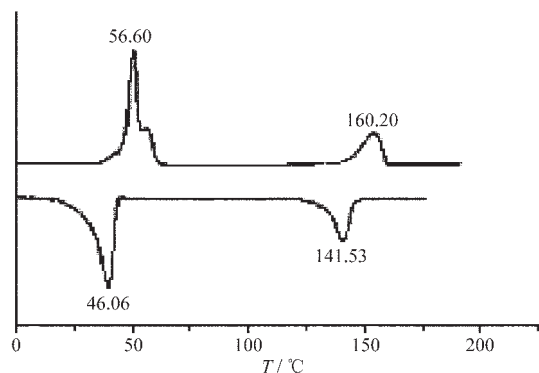


图 1 化合物 Fe-16 的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of sample Fe-16

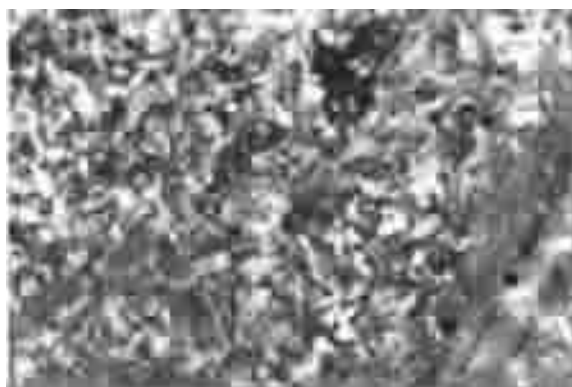


图 2 Mn-18 从光学各向同性液体降温至室温的光学织构图

Fig.2 Optical texture of Mn-18 obtained on cooling the isotropic liquid from 106 °C to room temperature (Cooling rate :10 °C·min⁻¹)

时 DSC 曲线上只有 1 个相转变,无中介相,但降温时有 3 个相转变,存在 2 个中介相, ΔT 为 251 °C,为降温单变液晶。Pb-8 升温时有 1 个中介相, ΔT 为 205 °C,为升温单变液晶。Co-5 升温时有 3 个中介相, ΔT 为 275 °C,为升温单变液晶。Cu-7 升温时有 3 个中介相, ΔT 为 251 °C,为升温单变液晶。Zn-7 升温时有 1 个中介相, ΔT 为 6 °C,很窄,为升温单变液晶。Zn-8 升温时有 2 个中介相, ΔT 为 208 °C,降温

时有 1 个中介相, ΔT 为 140 °C,为升温降温互变液晶。所有液晶化合物偏光显微镜观察的清亮点与 DSC 数据一致,光学织构为丝状织构。

3 结 论

本文合成的 Fe-16、Mn-18、Pb-4、Pb-5、Pb-7、Pb-8、Co-5 配合物为未见文献报道的新化合物;用 ¹H NMR、MS、IR、UV、元素分析可确证它们的组成和结构,各类配合物的 ¹H NMR、MS 特殊现象可通过结构进行剖析和解释。用 DSC 和偏光显微镜研究其液晶性,发现 Fe-16、Mn-18、Pb-4、Pb-7、Pb-8、Co-5、Cu-7、Zn-7、Zn-8 具有液晶性。

参 考 文 献

- [1] Gregg B. A., Fox M. A., Bard A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**,**15**,1134.
- [2] Gregg B. A., Fox M. A., Bard A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**,**111**(8),3024.
- [3] Shimichi K., Motoko T. *Tetrahedron Letters*, **1990**,**31**(22), 3157.
- [4] Pan H. *Structural Characterization, Physical Property Study and Reactivity Examination of Liquid Crystalline Porphyrins: A New Molecular Device for Charge Storage*, Univ. Texas. Press: Texas, **1992**,p244.
- [5] ZHAO Hong-Bin(赵鸿斌), CAI Jian(蔡 剑) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**,**16**(3),515.
- [6] ZHAO Hong-Bin(赵鸿斌), LING Jing-Heng(宁静恒) *Youji Huaxue(Chinese J. Org. Chem.)*, **2001**,**21**(5),383.
- [7] GUO Can-Cheng(郭灿城), ZHU Shen-Jie(朱申杰) *Huaxue Xuebao(Acta Chemica Sinica)*, **1991**,**50**,129.
- [8] LAN Zhong-Wei(蓝仲薇), YU Xiao-Qi(余孝其) *Youji Huaxue (Chinese J. Org. Chem.)*, **1995**,**15**,47.
- [9] JIAO Xiang-Dong(焦向东), HUANG Jin-Jiang(黄锦江), JI Liang-Nian(计亮年) *Huaxue Tongbao(Chem. Bull.)*, **1998**,**8**, 28.

Studies on the Synthesis, Characterization and Liquid Crystal Properties of meso-Tetrakis(4-alkoxyphenyl)porphyrins Complexes

XIE Qiong-Yu ZHAO Hong-Bin* WANG Xia-Yu
LUO He-An QI Hong-Rui PENG Sheng-Ming GU Zheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute Polymer Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

The method of Adler was improved to prepare a series of 5,10,15,20-tetrakis (4-alkoxyphenyl)porphyrins and their complexes containing Fe^{3+} , Mn^{3+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Among them there were seven new compounds. All these compounds were identified through ^1H NMR, MS, IR, UV and Element analysis. The correlation between the structure of compounds and their ^1H NMR, MS, IR, UV spectra was discussed and their specific spectra were explained. We found nine metalloporphyrins exhibited liquid crystal behaviour through DSC and polarized-light microscope. They had one to three mesophases and certain phase transition temperature, ΔH and temperature range of LC(ΔT).

Keywords: meso-tetrakis(4-alkoxyphenyl)porphyrin metallic complex synthesis
characterization liquid crystal properties

欢迎投稿

《中国稀土学报》《Journal of Rare Earths》

欢迎订阅

- 主办单位:中国稀土学会 · 刊期:双月刊
- 主编:徐光宪院士 · 开本:大 16 开 · 页数:128 页
- 检索系统:SCI-E、EI、MA、日本“科技文献速报”,俄罗斯《文摘杂志》

《中国稀土学报》和《Journal of Rare Earths》(双月刊)是中国稀土学会会刊、由北京有色金属研究总院承办,北京大学协办,北京大学徐光宪院士任主编,是报道稀土理论研究和应用技术的稀土类综合性学术刊物。主要报道有关稀土化学与湿法冶金,稀土金属学与火法冶金,稀土新材料,稀土固体物理与固体化学,稀土应用研究,稀土分析检测;稀土地质、矿物和选矿等方面的学术论文、综合评述、研究快报、研究简报和科技快讯等。刊登有创新内容、实验数据较完整且学术水平较高的研究成果及热点研究领域的领先成果的首发论文,《Journal of Rare Earths》同时选登《中国稀土学报》的优秀文章译文,刊物代表了我国稀土基础理论与应用研究的较高学术水平和新进展。《中国稀土学报》《Journal of Rare Earths》内容涉及稀土化学,地质选矿、冶金、钢铁、合金、农医、理化分析测试技术以及稀土发光材料,纳米材料、磁性材料、催化材料、能源材料、超导材料、复合材料、半导体材料、陶瓷材料等新材料等方面的理论与应用基础研究。

《中国稀土学报》《Journal of Rare Earths》国内外公开发行,国内定价分别为:每册 15.00 元和 20.00 元,邮局发行(邮发代号分别为:2-612 和 2-613),全国各地邮局均可订阅。

· 地址:100088 北京新街口外大街 2 号《中国稀土学报》编辑部

电话:(010)62014832,传真:(010)62014832

<http://www.cre-ol.com>

E-mail:jrchina@public.fhnet.cn.net